

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-330903

(43)Date of publication of application : 19.12.1995

(51)Int.Cl.

C08G 75/02

(21)Application number : 06-145400

(71)Applicant : KUREHA CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 03.06.1994

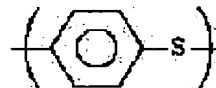
(72)Inventor : KAWAKAMI MICHITOMO  
KAYAMA TOSHITAKA  
SHIINKI YOSHIYA  
SATAKE YOSHIKATSU

## (54) POLYARYLENE THIOETHER AND ITS PRODUCTION

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a branched uncured polyarylene thioether with improved mechanical characteristics without detriment to flash characteristics, melt stability, and color matching properties by selecting a polyarylene thioether with specified physical properties.

**CONSTITUTION:** A polyarylene thioether is selected which mainly comprises repeating units represented by the formula and has a Hunter whiteness of 20% or higher, a wt. average mol.wt. of 200,000=1,000,000, a melt viscosity  $\eta^*1000$  of 20-500Pa.s, and a shear rate dependence of melt viscosity  $\eta^*100/\eta^*1000$  of 1.8-4.0. The melt viscosity  $\eta^*1000$  is a melt viscosity obtd. at 316° C at a shear rate of 1,000sec<sup>-1</sup> using Capirograph equipped with a nozzle with an inside diameter of 0.50mm and a length of 5.00mm. The shear rate dependence is the ratio of a melt viscosity at 316° C at a shear rate of 100sec<sup>-1</sup> measured with the Capirograph to that at 316° C at a shear rate of 1,00sec<sup>-1</sup>. The polymer is produced without using an auxiliary such as lithium chloride or benzoate.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 30.01.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3568049

[Date of registration] 25.06.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-330903

(43)公開日 平成7年(1995)12月19日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

C 0 8 G 75/02

識別記号

N T X

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数11 F D (全 12 頁)

(21)出願番号 特願平6-145400

(22)出願日 平成6年(1994)6月3日

(71)出願人 000001100  
呉羽化学工業株式会社  
東京都中央区日本橋堀留町1丁目9番11号  
(72)発明者 川上 進盟  
福島県いわき市植田町根小屋25-13  
(72)発明者 香山 俊孝  
福島県いわき市中岡町四丁目2-12  
(72)発明者 椎木 善彌  
福島県いわき市錦町落合28-1  
(72)発明者 佐竹 義克  
福島県いわき市中岡町1丁目1-15  
(74)代理人 弁理士 西川 繁明

(54)【発明の名称】 ポリアリーレンチオエーテル及びその製造方法

(57)【要約】 (修正有)

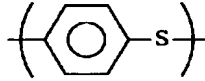
【目的】 分岐・未キュアー型ポリアリーレンチオエーテル(P A T E)のバリ特性、溶融安定性、調色性を保持しつつ、機械的特性が改善されたP A T E、その製造方法、及び該P A T Eを含有する樹脂組成物を提供すること。

【構成】 ハンター白色度が20%以上、重量平均分子量が20万超過100万未満、溶融粘度 $\eta^*_{1000}$ が20~500Pa・s、及び溶融粘度の剪断速度依存性 $\eta^*_{100}/\eta^*_{1000}$ が1.8~4.0であるP A T E。該P A T E 25~98重量%と繊維状充填剤2~75重量%とを含有する樹脂組成物。含水有機アミド溶媒中で、アルカリ金属硫化物とジハロ芳香族化合物とを3個以上のハロゲン置換基を有するポリハロ芳香族化合物の存在下に反応させて、分岐構造を有するP A T Eを製造する方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記の繰り返し単位

【化 1】



を主構成要素とするポリアリーレンチオエーテルであって、(a) ハンター白色度が 20% 以上、(b) 重量平均分子量が 20 万超過 100 万未満、(c) 熔融粘度  $\eta^*_{1000}$  が 20~500 Pa・s、及び (d) 熔融粘度の剪断速度依存性  $\eta^*_{100} / \eta^*_{1000}$  が 1.8~4.0 であることを特徴とするポリアリーレンチオエーテル。[ただし、熔融粘度  $\eta^*_{1000}$  は、内径 0.50 mm  $\phi$ 、長さ 5.00 mm のノズルを装着したキャピログラフを用い、316℃で、剪断速度 1000 (1/秒) で測定した熔融粘度である。熔融粘度の剪断速度依存性  $\eta^*_{100} / \eta^*_{1000}$  は、上記キャピログラフを用い、316℃で、剪断速度 100 (1/秒) 及び 1000 (1/秒) で、それぞれ測定した熔融粘度  $\eta^*_{100}$  と  $\eta^*_{1000}$  との比である。]

【請求項 2】 3 個以上のハロゲン置換基を有するポリハロ芳香族化合物に由来する分岐構造を有し、かつ、キュアリングされていないポリマーである請求項 1 記載のポリアリーレンチオエーテル。

【請求項 3】 平均粒径が 0.1~4.0 mm の顆粒状ポリマーである請求項 1 または 2 記載のポリアリーレンチオエーテル。

【請求項 4】 ポリアリーレンチオエーテルが、該ポリマーに平均径 10  $\mu$ m のガラス短繊維を 40 重量% の割合で混練した樹脂組成物を射出成形した場合に、曲げ強度が 15 kg/mm<sup>2</sup> 以上で、アイゾット衝撃強度が 5 kg・cm/cm 以上の物性を有する射出成形物を与えることができるものである請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項に記載のポリアリーレンチオエーテル。

【請求項 5】 請求項 1 記載のポリアリーレンチオエーテル 25~98 重量% 及び繊維状充填剤 2~75 重量% を含有することを特徴とする樹脂組成物。

【請求項 6】 含水有機アミド溶媒中で、アルカリ金属硫化物とジハロ芳香族化合物とを 3 個以上のハロゲン置換基を有するポリハロ芳香族化合物の存在下に反応させて、分岐構造を有するポリアリーレンチオエーテルを製造する方法において、順次、下記の工程 (1)~(3) を経ることを特徴とするポリアリーレンチオエーテルの製造方法。

## (1) 前段重合工程

アルカリ金属硫化物の仕込み量 100 モルを基準にして、ジハロ芳香族化合物を 90~120 モル、モノハロ芳香族化合物を 0~20 モル、及び 3 個以上のハロゲン置換基を有するポリハロ芳香族化合物を 0.1~5.0 モルの各割合で仕込み、かつ、共存水分量を 30~24

0 モルの割合に保ち、150~270℃で少なくとも 1 時間加熱してプレポリマーを生成させる。

## (2) 後段重合工程

生成したプレポリマーを含有する反応系の共存水分量を、アルカリ金属硫化物の仕込み量 100 モルを基準にして、245~800 モルの割合になるように調整することにより、主としてポリマーを含有する相とその他の相とからなる液-液相分離状態を保持し、230~280℃で少なくとも 0.5 時間加熱して重合を継続する。

## (3) 回収工程

重合終了後、反応混合物を高速攪拌下に生成ポリマーのガラス転移温度以下の温度になるまで降温して、生成ポリマーを平均粒径 0.1~4.0 mm の顆粒状で回収する。

【請求項 7】 前段重合工程 (1) において、アルカリ金属硫化物の仕込み量 100 モルを基準にして、モノハロ芳香族化合物を 0.1~10 モルの割合で仕込む請求項 6 記載の製造方法。

【請求項 8】 前段重合工程 (1) において、ジハロ芳香族化合物が p-ジハロベンゼンである請求項 6 または 7 記載の製造方法。

【請求項 9】 前段重合工程 (1) において、ジハロ芳香族化合物が、p-ジハロベンゼンと o-ジハロベンゼンとの混合物からなり、かつ、該 o-ジハロベンゼンを、アルカリ金属硫化物の仕込み量 100 モルを基準にして、0.1~10 モルの割合で仕込む請求項 6 または 7 記載の製造方法。

【請求項 10】 前段重合工程 (1) において、ジハロ芳香族化合物が、p-ジハロベンゼンとジハロジフェニルエーテルとの混合物からなり、かつ、該ジハロジフェニルエーテルを、アルカリ金属硫化物の仕込み量 100 モルを基準にして、0.1~10 モルの割合で仕込む請求項 6 または 7 記載の製造方法。

【請求項 11】 前段重合工程 (1) において、3 個以上のハロゲン置換基を有するポリハロ芳香族化合物が、1, 2, 4-トリハロベンゼン、1, 3, 5-トリハロベンゼン、またはこれらの混合物である請求項 6 ないし 10 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、機械的物性の改良されたポリアリーレンチオエーテルに関し、さらに詳しくは、重量平均分子量が大きく、熔融流動性及び熔融粘度の剪断速度依存性が共に高く、かつ、調色性及び熔融安定性に優れた分岐・未キュア型のポリアリーレンチオエーテルに関する。また、本発明は、上記ポリアリーレンチオエーテルを顆粒状で製造する方法に関する。さらに、本発明は、上記ポリアリーレンチオエーテルを含有する樹脂組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】ポリアリーレンチオエーテル（以下、P A T E と略記）は、耐熱性、機械的特性、耐薬品性、射出成形性等に優れたエンジニアリングプラスチックとして、電子・電気産業分野、自動車航空機産業分野、精密機械産業分野など広範な分野で使用されている。P A T E は、種々の方法で製造することができるが、極性溶媒中で、アルカリ金属硫化物とジハロ芳香族化合物とを反応させる方法が一般的である。

【0003】ところで、初期に開発されたP A T E は、重合により低重合度のポリマーを得た後、該ポリマーを空気存在下で加熱し、部分架橋させて高分子量化を行うタイプのものであった（例えば、米国特許第3, 354, 129号）。このような低重合度のポリマーを高温で酸化架橋（キュアリング）して得られる酸化架橋型（キュア型）P A T E は、着色が著しいため、任意の色に調色することが困難であり、しかも熔融安定性が低いため、射出成形等の熔融加工が困難で、得られた成形品の機械的強度も充分ではないという問題点を持っていた。

【0004】これに対して、近年、重合時に高分子量のP A T E を得る方法が開発されている（例えば、米国特許第3, 919, 177号、米国特許第4, 645, 826号）。これらの方法によれば、重合後にキュアリングすることなく、重合反応により直鎖状で高分子量のP A T E を得ることができる。これらの方法により得られた直鎖・未キュア型P A T E は、着色の度合いが小さく、調色が容易であり、しかも熔融安定性に優れているため、熔融加工が容易で、成形物の機械的強度も高いという特徴を有している。しかしながら、直鎖型P A T E は、射出成形時にバリが多く発生するという問題点があった。

【0005】最近、バリ特性を改善するために、重合に際して、アルカリ金属硫化物に対して、化学量論的に若干過剰量のジハロ芳香族化合物を使用すると共に、3個以上の反応基を持つ芳香族化合物を存在させて、重量平均分子量20万以下の分岐・未キュア型P A T E を生成させることが提案されている（特開平2-45532号、特開平2-294331号、米国特許第5, 231, 163号）。これら従来の分岐・未キュア型P A T E は、バリ特性が改善されているものの、実用上の機械的物性が不充分であるという問題があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、分岐・未キュア型P A T E のバリ特性、熔融安定性、調色性を保持しつつ、機械的特性が改善されたP A T E を提供することにある。また、本発明の目的は、前記のような優れた特徴を有する分岐・未キュア型P A T E を、高価な助剤（例えば、塩化リチウム、安息香酸リチウムなど）を使用することなく、比較的低コストで製造できる方法を提供することにある。本発明の他の目的は、前

記のような優れた特徴を有する分岐・未キュア型P A T E を含有する樹脂組成物を提供することにある。

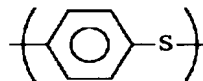
【0007】本発明者らは、前記従来技術の有する問題を克服するために鋭意研究した結果、ジハロ芳香族化合物とアルカリ金属硫化物とを反応させてP A T E を製造する方法において、3個以上のハロゲン置換基を有するポリハロ芳香族化合物の存在下に、特定の条件下で重合反応を行うことにより、高流動性と高剪断速度依存性を有し、バリ特性、熔融安定性、調色性に優れ、しかも機械的物性が改善された高分子量の分岐・未キュア型P A T E の得られることを見いだした。本発明の製造方法によれば、高価な重合助剤を使用することなく、重量平均分子量が20万超過の分岐・未キュア型P A T E を、ハンドリング性の良い顆粒状で得ることができる。本発明は、これらの知見に基づいて完成するに至ったものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、下記の繰返し単位

【0009】

【化2】



を主構成要素とするポリアリーレンチオエーテルであって、

【0010】（a）ハンター白色度が20%以上、

（b）重量平均分子量が20万超過100万未満、

（c）熔融粘度 $\eta^{*1000}$ が20～500 Pa・s、及び

（d）熔融粘度の剪断速度依存性 $\eta^{*100} / \eta^{*1000}$ が

1.8～4.0であることを特徴とするポリアリーレンチオエーテルが提供される。〔ただし、熔融粘度 $\eta^{*1000}$ は、内径0.50mmφ、長さ5.00mmのノズルを装着したキャピログラフを用い、316℃で、剪断速度1000（1/秒）で測定した熔融粘度である。熔融粘度の剪断速度依存性 $\eta^{*100} / \eta^{*1000}$ は、上記キャピログラフを用い、316℃で、剪断速度100（1/秒）及び1000（1/秒）で、それぞれ測定した熔融粘度 $\eta^{*100}$ と $\eta^{*1000}$ との比である。〕

また、本発明によれば、上記ポリアリーレンチオエーテル25～98重量%と繊維状充填剤2～75重量%とを含有することを特徴とする樹脂組成物が提供される。

【0011】さらに、本発明によれば、含水有機アミド溶媒中で、アルカリ金属硫化物とジハロ芳香族化合物とを3個以上のハロゲン置換基を有するポリハロ芳香族化合物の存在下に反応させて、分岐構造を有するポリアリーレンチオエーテルを製造する方法において、順次、下記の工程（1）～（3）を経ることを特徴とするポリアリーレンチオエーテルの製造方法が提供される。

【0012】（1）前段重合工程

アルカリ金属硫化物の仕込み量100モルを基準にして、ジハロ芳香族化合物を90～120モル、モノハロ芳香族化合物を0～20モル、及び3個以上のハロゲン置換基を有するポリハロ芳香族化合物を0.1～5.0モルの各割合で仕込み、かつ、共存水分量を30～240モルの割合に保ち、150～270℃で少なくとも1時間加熱してプレポリマーを生成させる。

#### 【0013】(2) 後段重合工程

該プレポリマーを含有する反応系の共存水分量を、アルカリ金属硫化物の仕込み量100モルを基準にして、245～800モルの割合になるように調整することにより、主としてポリマーを含有する相とその他の相とからなる液-液相分離状態を保持し、230～280℃で少なくとも0.5時間加熱して重合を継続する。

#### 【0014】(3) 回収工程

重合終了後、反応混合物を高速攪拌下に生成ポリマーのガラス転移温度以下の温度になるまで降温して、生成ポリマーを平均粒径0.1～4.0mmの顆粒状で回収する。本発明のポリアリーレンチオエーテルは、3個以上のハロゲン置換基を有するポリハロ芳香族化合物に由来する分岐構造を有し、かつ、キュアリングされていない分岐・未キュア型

のポリマーである。

【0015】以下、本発明について詳述する。

#### PATE

本発明のPATEは、含水有機アミド溶媒中で、アルカリ金属硫化物とジハロ芳香族化合物とを、3個以上のハロゲン置換基を有するポリハロ芳香族化合物の存在下に、特定の条件下で反応させることにより製造することができる。3個以上のハロゲン置換基を有するポリハロ芳香族化合物は、架橋剤として作用する。したがって、本発明のPATEは、3個以上のハロゲン置換基を有するポリハロ芳香族化合物に由来する分岐構造を有するポリマーである。ここで、分岐構造とは、ポリマー鎖が枝分れしている場合だけではなく、架橋構造を形成している場合をも意味する。重合反応に際し、所望によりモノハロ芳香族化合物を少量存在させてもよい。

【0016】本発明のPATEは、分子鎖中に分岐構造が導入されているが、組成が非常に均一である。その理由は、本発明の製造方法によれば、直鎖型PATEのマトリックス中に、分子量の大きな分岐したPATEの部分が均一に分布した構造が形成されるためであると推定される。したがって、本発明のPATEは、溶融混練などの加工条件による影響を受けることがなく、各種物性が安定している。

【0017】本発明のPATEは、溶融状態において、高剪断速度が加えられると、分岐PATE部分が流れ方向に塑性変形するため、見かけの溶融粘度が比較的低く抑えられ、一方、低剪断速度になると、見かけの溶融粘度が著しく高められる。これは、低剪断速度になると、塑性変形状態からある程度の範囲で弾性回復して、見か

けの溶融粘度が著しく高められるためであると推定される。このような機構により、射出成形時におけるバリの発生が抑制されることができると考えることができる。また、本発明のPATEは、重合法を工夫することにより、十分に高分子量であって、機械的物性に優れたポリマーとして得ることができる。

【0018】より具体的に本発明のPATEの特徴を述べると、次の通りである。

(1) 本発明のPATEは、分岐ポリマーであるが、着色の度合いが少なく、調色が容易である。調色性を有するのは、未キュア型PATEの特徴であり、酸化架橋したキュア型PATEでは、着色が著しいため、任意の色に調色することが困難である。ポリマーの調色性は、ハンター白色度(Hunter whiteness)により評価することができる。本発明のPATEは、そのニート樹脂の溶融成形物(約0.3mm厚の非晶性シート)のハンター白色度が、20%以上、好ましくは30%以上、より好ましくは35%以上であり、調色性に優れている。

【0019】(2) 本発明のPATEは、重量平均分子量が20万超過100万未満、好ましくは25万超過80万未満の範囲にある。PATEの重量平均分子量が20万以下では、該PATEを用いて得られる射出成形物の機械的物性(曲げ強度、耐衝撃性など)が不充分となり易い。一方、PATEの重量平均分子量が100万以上の場合には、溶融粘度が高くなり過ぎて、射出成形に適さなくなるおそれがある。

【0020】(3) 本発明のPATEは、高剪断速度下で高流動性を示すポリマーである。この性質は、本発明のPATEが分岐ポリマーであることに起因している。直鎖型PATEでは、このような性質を得ることは困難である。本発明のPATEは、316℃で、剪断速度1000(1/秒)で測定した溶融粘度 $\eta^*_{1000}$ が20～500Pa・s、好ましくは30～400Pa・s、より好ましくは50～300Pa・sの範囲内にある。即ち、高温、高剪断速度下での溶融粘度が比較的低いポリマーである。したがって、本発明のPATEは、溶融流動性が高く、特に、射出成形用として好適なポリマーである。また、溶融粘度が適度であるため、成形物の耐衝撃性などの機械的強度も良好である。PATEの溶融粘度 $\eta^*_{1000}$ が20Pa・s未満では、該PATEを用いて得られる射出成形物の機械的物性とバリ特性が不満足になるおそれがあり、500Pa・s超過では、粘度が高すぎて、射出成形に適さなくなるおそれがある。

【0021】(4) 本発明のPATEは、前記で定義した溶融粘度の剪断速度依存性 $\eta^*_{100} / \eta^*_{1000}$ が1.8～4.0、好ましくは2.0～3.5、より好ましくは2.3～3.0の範囲にある。本発明のPATEは、低剪断速度域では、溶融粘度が非常に高く、高剪断速度域では、溶融粘度が非常に小さい。この剪断速度依存性が

1. 8未満であると、バリ特性の改良効果が充分ではなく、逆に、4.0超過では、過度に分岐されたポリマーとなり、成形物の機械的物性が不十分となるおそれがある。

【0022】(5) 本発明のPATEは、平均粒径が0.1~4.0mm、好ましくは0.2~2.0mm程度の顆粒状で得ることができる。したがって、粉末状や塊状のポリマーと比較して、重合後における精製（未反応モノマー、副生成物、オリゴマーなどの除去、洗浄、濾過などの操作）が容易であり、輸送、計量、混練などの操作性にも優れている。

【0023】(6) 本発明のPATEは、該ポリマーに平均径10 $\mu$ mのガラス短繊維（長さ0.5~5mm、好ましくは約3mm程度）を40重量%の割合で混練した樹脂組成物を射出成形した場合に、曲げ強度が15kg/mm<sup>2</sup>以上、好ましくは18kg/mm<sup>2</sup>以上、より好ましくは20kg/mm<sup>2</sup>以上で、アイゾット衝撃強度が5kg $\cdot$ cm/cm以上、好ましくは6kg $\cdot$ cm/cm以上、より好ましくは6.5kg $\cdot$ cm/cm以上の物性を有する射出成形物を与えることができる。分岐・未キュアー型PATEであっても、前記の如き射出成形物とした場合の曲げ強度が15kg/mm<sup>2</sup>未満では、実用上の機械的強度が不満足であり、また、アイゾット衝撃強度が5kg $\cdot$ cm/cm未満では、やはり実用上の耐衝撃性が不満足である。

#### 【0024】PATEの製造方法

本発明の機械的物性が改良された分岐・未キュアー型PATEは、含水有機アミド溶媒中で、アルカリ金属硫化物とジハロ芳香族化合物とを、3個以上のハロゲン置換基を有するポリハロ芳香族化合物の存在下に、特定の条件下で反応させることにより製造することができる。所望によりモノハロ芳香族化合物を共存させてもよい。また、アルカリ金属のカルボン酸塩、アルカリ土類金属のカルボン酸塩、アルカリ金属のハロゲン化物、アルカリ土類金属のハロゲン化物などの高価な重合助剤を添加しなくても、実用上十分に高分子量の分岐・未キュアー型PATEを製造することができる。勿論、所望によりこれらの重合助剤を添加してもよいが、通常は、共存水分量を調整することにより、水を一種の重合助剤として作用させることができる。

【0025】本発明の分岐・未キュアー型PATEは、例えば、以下の製造方法により製造することができる。即ち、含水有機アミド溶媒中で、アルカリ金属硫化物とジハロ芳香族化合物とを3個以上のハロゲン置換基を有するポリハロ芳香族化合物の存在下に反応させる際に、順次、下記の工程(1)~(3)により分岐・未キュアー型PATEを製造することができる。

#### 【0026】(1) 前段重合工程

アルカリ金属硫化物の仕込み量100モルを基準にして、ジハロ芳香族化合物を90~120モル、モノハロ

芳香族化合物を0~20モル、及び3個以上のハロゲン置換基を有するポリハロ芳香族化合物を0.1~5.0モルの各割合で仕込み、かつ、共存水分量を30~240モルの割合に保ち、150~270℃で少なくとも1時間加熱してプレポリマーを生成させる。

#### 【0027】(2) 後段重合工程

生成したプレポリマーを含有する反応系の共存水分量を、アルカリ金属硫化物の仕込み量100モルを基準にして、245~800モルの割合になるように調整することにより、主としてポリマーを含有する相とその他の相とからなる液-液相分離状態を保持し、230~280℃で少なくとも0.5時間加熱して重合を継続する。

【0028】後段重合工程により、前段重合工程で生成したプレポリマーの分子量を増大させる。したがって、主としてポリマーを含有する相とは、後段重合開始直後は、前段重合で生成したプレポリマーを含有する相を意味し、後段重合開始後は、該プレポリマーの分子量が増大して高分子量のポリマーとなるため、これらのプレポリマーと生成ポリマーを含有する相、最終段階では、主に生成ポリマーを含有する相を意味する。

#### 【0029】(3) 回収工程

重合終了後、反応混合物を高速攪拌下に生成ポリマーのガラス転移温度以下の温度になるまで降温して、生成ポリマーを平均粒径0.1~4.0mmの顆粒状で回収する。

【0030】本発明のPATEの製造方法は、特に後段重合工程において、液-液相分離状態を保持して重合を行うことから、相分離重合法であるということが出来る。この相分離重合法によれば、前記の如き高価な重合助剤を用いることなく、共存水分量を調整することにより高分子量の分岐・未キュアー型PATEを容易に得ることができる。

【0031】本発明の製造方法で使用する原料及び副原料の詳細は、次の通りである。水としては、例えば、アルカリ金属硫化物の水和水、添加水、反応水、アルカリ金属硫化物水溶液の水などが挙げられる。有機アミド溶媒としては、例えば、N-メチルピロリドン、N-エチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルカプロラクタム、ジメチルイミダゾリジノン、テトラメチル尿素、ヘキサメチルホスホン酸アミド等が挙げられる。これらの中でも、経済性や安定性の観点から、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)が特に好ましい。

【0032】アルカリ金属硫化物としては、例えば、硫化ナトリウム、硫化カリウム、硫化リチウム、硫化ルビジウム、硫化セシウム、及びこれらの混合物などが挙げられる。また、アルカリ金属硫化物は、常法により反応容器中でin situで生成させてもよい。これらのアルカリ金属硫化物は、水合物、水性混合物、または無水物の形で用いることができる。アルカリ金属硫化物中

に微量存在するアルカリ金属重硫化物やアルカリ金属チオ硫酸塩と反応させるために、少量のアルカリ金属硫化物を添加して、これらの不純物を除去するか、あるいは硫化物へ転化させてもよい。これらの中でも硫化ナトリウムが最も安価であるため、工業的には好ましい。

【0033】ジハロ芳香族化合物としては、例えば、p-ジクロロベンゼン、m-ジクロロベンゼン、o-ジクロロベンゼン、p-ジプロモベンゼン等のジハロベンゼン；2, 5-ジクロロトルエン、1-メトキシ-2, 5-ジクロロベンゼン等の置換ジハロベンゼン；1, 4-ジクロロナフタレン等のジハロナフタレン；4, 4'-ジクロロビフェニル、3, 3'-ジクロロビフェニル等のジハロビフェニル；3, 5-ジクロロ安息香酸等のジハロ安息香酸；4, 4'-ジクロロベンゾフェノン等のジハロベンゾフェノン；4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン、3, 3'-ジクロロジフェニルスルホン等のジハロジフェニルスルホン；4, 4'-ジクロロジフェニルエーテル等のジハロジフェニルエーテル；などを挙げることができる。

【0034】これらの中でも、経済性や生成PATEの物性等の観点から、ジハロベンゼンが好ましく、特に、p-ジクロロベンゼンなどのp-ジハロベンゼンがより好ましい。特に、p-ジハロベンゼンを、好ましくは70重量%以上、より好ましくは80重量%以上、さらに好ましくは90～100重量%の割合で含有するものが好ましい。これによって、p-フェニレンスルフィド単位を主構成要素とするPATEが得られる。また、流動性向上剤として、o-ジハロベンゼン及びジハロジフェニルエーテルなどが有効である。

【0035】3個以上のハロゲン置換基を有するポリハロ芳香族化合物としては、例えば、1, 2, 3-トリクロロベンゼン、1, 2, 3-トリプロモベンゼン、1, 2, 4-トリクロロベンゼン、1, 2, 4-トリプロモベンゼン、1, 3, 5-トリクロロベンゼン、1, 3, 5-トリプロモベンゼン、1, 3-ジクロロ-5-プロムベンゼン等のトリハロベンゼン；1, 2, 4, 5-テトラクロロベンゼン、1, 2, 4, 5-テトラプロモベンゼン、1, 2, 3, 5-テトラクロロベンゼン、1, 2, 3, 5-テトラプロモベンゼン等のテトラハロベンゼン；トリハロベンゼンやテトラハロベンゼンのアルキル置換体；これらの混合物等が挙げられる。これらの中でも、経済性、反応性、生成PATEの物性等の観点から、1, 2, 4-トリハロベンゼン及び1, 3, 5-トリハロベンゼンが好ましい。

【0036】モノハロ芳香族化合物としては、クロロベンゼン、プロモベンゼン等のモノハロベンゼン；3-クロロトルエン、1-クロロトルエン等の置換モノハロベンゼン；1-クロロナフタレン、2-クロロナフタレン等のモノハロナフタレン；3-クロロビフェニル、1-クロロビフェニル等のモノハロビフェニル；3-クロロ

安息香酸等のモノハロ安息香酸；3-クロロベンゾフェノン等のモノハロベンゾフェノン；3-クロロジフェニルスルホン等のモノハロジフェニルスルホン；などを挙げることができる。これらの中でも、経済性や反応性の点から、モノハロベンゼンが特に好ましい。なお、以上の原料以外に、所望により、アルカリ金属カルボン酸塩等の重合助剤などを適宜使用してもよい。

【0037】本発明で採用される重合方法の詳細は、次の通りである。

#### (1) 前段重合工程

前段重合工程は、原料の仕込み、共存水分量の調整、及び加熱重合工程を包含している。PATEの重合に際し、アルカリ金属硫化物の仕込み量100モルを基準にして、共存水分量を30～240モル（水/アルカリ金属硫化物のモル比＝0.3～2.4）の範囲内となるように調整する。反応系の共存水分量を調整するために、重合開始前に、例えば、有機アミド溶媒とアルカリ金属硫化物を含有する混合物から過剰量の水分を留出させるか、場合によっては水を添加する。

【0038】前段重合工程において、共存水分量は、アルカリ金属硫化物の仕込み量100モル当り、30～240モルに調整するが、好ましくは50～210モル、より好ましくは100～200モルとする。前段重合工程において、共存水分量が過少であると、生成ポリマーの分解反応などの好ましくない反応が生じ易く、逆に、過剰であると、重合反応に長時間を要し、しかも生成ポリマーや溶媒の分解反応が生じるおそれがある。アルカリ金属硫化物の仕込み量100モル当り、ジハロ芳香族化合物を90～120モル（ジハロ芳香族化合物/アルカリ金属硫化物のモル比＝0.90～1.20）、好ましくは95～110、特に好ましくは98～103の範囲で仕込み、そして、3個以上のハロゲン置換基を有するポリハロ芳香族化合物を0.1～5.0モル、好ましくは0.2～4.0モルの範囲内で仕込む。

【0039】3個以上のハロゲン置換基を有するポリハロ芳香族化合物は、ポリマー中にバリ特性を向上させるための超高分子量成分を導入するために使用する。しかし、3個以上のハロゲン置換基を有するポリハロ芳香族化合物を多量に使用すると、生成ポリマーの熔融粘度が上昇して、射出成形加工に適さなくなる。そこで、分子量の比較的低い成分を一部形成させて、射出成形に適した流動性を確保することが好ましい。

【0040】そのために、例えば、①アルカリ金属硫化物の仕込み量に対して、適度の範囲内で、化学量論的に過剰または過小のジハロ芳香族化合物を使用する方法、②ジハロ芳香族化合物の一部をモノハロ芳香族化合物に置き換える方法、③p-ジハロ芳香族化合物を主成分とし、少量のo-及び/またはm-ジハロ芳香族化合物を併用する方法、④ジハロ芳香族化合物の一部として、フェノキシ基等の電子供与性置換基を有するジハロ芳香族

化合物を用いる方法、⑤後段重合工程における重合時間の短縮、などが有効である。

【0041】上記②～④の方法の中でも、特に好ましい態様は、次のとおりである。②の方法では、アルカリ金属硫化物の仕込み量100モルを基準にして、モノハロ芳香族化合物を0～20モル、好ましくは0.1～10モルの割合で使用方法が好ましい。PATEの流動性を向上させる低分子量成分を生成させるには、この割合が0.1モル以上であることが好ましい。この割合が20モル超過であると、生成PATEの機械的物性が不満足となるおそれがある。また、モノハロ芳香族化合物を適量併用すると、一般に、生成PATEの溶融安定性がさらに改良されるという利点がある。

【0042】③の方法では、前段重合工程(1)において、ジハロ芳香族化合物として、p-ジハロベンゼンとo-ジハロベンゼンとを使用し、かつ、該o-ジハロベンゼンを、アルカリ金属硫化物の仕込み量100モルを基準にして、0.1～10モル、より好ましくは0.2～5モルの割合で使用方法が好ましい。o-ジハロベンゼンの代わりに、あるいはo-ジハロベンゼンと共にm-ジハロベンゼンを用いてもよい。また、これらのp-、o-及びm-ジハロベンゼンは、置換ジハロベンゼンであってもよい。この割合が0.1モル未満であるとPATEの流動性を向上させる低分子量成分が不足するおそれがあり、また、10モル超過であると、生成PATEの機械的物性が不満足となるおそれがある。

【0043】④の方法では、前段重合工程(1)において、ジハロ芳香族化合物として、p-ジハロベンゼンとジハロジフェニルエーテルとを使用し、かつ、該ジハロジフェニルエーテルを、アルカリ金属硫化物の仕込み量100モルを基準にして、0.1～10モル、より好ましくは0.2～5モルの割合で使用方法が好ましい。これらのジハロベンゼン及びジハロジフェニルエーテルは、置換基を有するものであってもよい。この割合が0.1モル未満であるとPATEの流動性を向上させる低分子量成分が不足するおそれがあり、また、10モル超過であると、生成PATEの機械的物性が不満足となるおそれがある。有機アミド溶媒は、アルカリ金属硫化物1モル当り、通常、0.2～5kg(有機アミド/アルカリ金属硫化物=0.2～5kg/モル)の割合で使用する

ことが好ましい。

【0044】前記重合処方により、所定の範囲内の共存水分量とモノマー組成比を有する混合物は、以下の条件で前段重合に付される。前記混合物を150～270℃の温度で少なくとも1時間、通常、1～15時間加熱して重合を行い、プレポリマーを生成させる。前段重合における反応温度が低過ぎると、反応速度が遅過ぎて長時間を要し、逆に、高過ぎると、生成PATEや溶媒の分解を起こし易くなる。

【0045】(2)後段重合工程

前段重合の終了後、反応系の共存水分量を、前段重合時のアルカリ金属硫化物の仕込み量100モルを基準にして、245～800モルの割合となるように調整する。この共存水分量の調整は、通常、計算量の水を反応系に添加することにより行う。共存水分量を前記範囲内に調整することにより、反応系の液-液相分離状態が形成されるか、あるいは該相分離状態の安定な形成が促進される。即ち、高温の反応系に適量の水分が共存すると、主としてPATEプレポリマーを含有する液相(ポリマー濃厚相)と、それ以外の液相(ポリマー希薄相)との2相に分離する。このような液-液2相分離状態を維持しながら反応系を加熱すると、ポリマーの重合度を効果的に高めることができる。共存水分量が少な過ぎると、液-液相分離が不十分となり、逆に、多過ぎると、重合反応に長時間を要する。

【0046】後段重合工程では、230～280℃の温度で少なくとも0.5時間、通常、0.5～15時間反応させる。反応温度は、特に250～270℃の温度が好ましい。重合時間は、好ましくは0.5～10時間、より好ましくは1～5時間程度である。重合時間が短過ぎるとポリマーの高重合度化が不十分となり、長過ぎると生成ポリマーや溶媒の分解反応が生じ易くなる。なお、生成ポリマーが塊状化する場合においては、特開昭63-46228号に開示されているような途中で一旦降温し、再び昇温して重合を継続する方法が有効である。

【0047】(3)回収工程

後段重合終了後、反応混合物を高速攪拌下に生成ポリマーのガラス転移温度以下の温度になるまで降温して、生成ポリマーを顆粒状で回収する。攪拌速度が緩やかであると、生成ポリマーが塊状化してしまうことがある。本発明のPATEは、溶融粘度の剪断速度依存性が高いため、高剪断応力がかかるような高剪断速度で降温することが、塊状化を防ぐ上で望ましい。生成ポリマーを顆粒状で回収する攪拌速度は、反応器の大きさや反応混合物の量、攪拌機の形状等に応じて適宜定めることができる。

【0048】粒状PATEを含有する反応混合物のスラリーは、冷却後、そのままあるいは水などで希釈してから濾別して、粒状固形分を分離する。次いで、粒状固形分を常法により水や有機溶媒などで洗浄し、乾燥することにより、顆粒状PATEを回収することができる。かくして得られるPATEは、平均粒径0.1～4.0mm、好ましくは0.2～2.0mm程度の顆粒状のポリマーである。

【0049】本発明のPATEは、適度の溶融粘度を有し、溶融流動性や溶融粘度の剪断速度依存性が高く、バリ特性が良好で、しかも機械的物性に優れているため、特に射出成形用として好適である。また、本発明のPATEは、調色性や溶融安定性に優れているため、射出成



形以外の溶融加工も可能であり、種々の用途に使用することができる。また、本発明のPATEは、所望に応じて、各種の充填剤、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、エラストマーなどとブレンドして使用することができる。

#### 【0050】樹脂組成物

本発明のPATEは、射出成形用を使用する場合、該PATE 25～98重量%と繊維状充填剤2～75重量%とを含有する樹脂組成物として使用することが好ましい。所望により、繊維状充填剤以外の無機充填剤を0～70重量%の割合で、組成物中にさらに含有させてもよい。その他、安定剤、着色剤、滑剤などの各種添加剤を所望に応じて適宜添加することができる。このような樹脂組成物を射出成形してなる成形物は、

- ①曲げ強度が15kg/mm<sup>2</sup>以上、好ましくは18kg/mm<sup>2</sup>以上、より好ましくは20kg/mm<sup>2</sup>以上、
  - ②アイゾット衝撃強度が5kg・cm/cm以上、好ましくは6kg・cm/cm以上、より好ましくは6.5kg・cm/cm以上、
- の物性を有することが望ましい。

【0051】線維状充填剤としては、例えば、ガラス繊維、炭素繊維、アラミド繊維、チタン酸カリ繊維、炭化珪素繊維、ウオラストナイト等が挙げられる。非繊維状の無機充填剤としては、例えば、カーボンブラック、酸化チタン、炭酸カルシウム、シリカ、アルミナ、炭酸リチウム、酸化鉄（フェライトを含む）、二硫化モリブデン、黒鉛、ガラスビーズ等が挙げられる。これらの充填剤と共に、例えば、アミノシラン、メルカプトシラン、エポキシシラン等の各種カップリング剤を用いることができる。本発明の樹脂組成物は、射出成形以外に、押出成形などにも適用することができる。

#### 【0052】

【実施例】以下に実施例及び比較例を挙げて、本発明についてより具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。なお、物性の測定法は、次の通りである。

#### 【0053】物性の測定法

##### （1）ハンター白色度（%）

ポリマー試料（ニート樹脂）から、ホットプレスを用いて、310℃、30秒間加圧溶融し、急冷して厚さ約0.3mmの非晶性シートを作成し、色差計〔東京電色（株）製Color Ace〕を用いて、ハンター白色度を測定した。

##### 【0054】（2）重量平均分子量

ポリマー試料について、下記の条件でGPCによる微分分子量分布曲線を測定し、重量平均分子量を算出した。  
カラム：SHODEX AT 80M/S 直列2本  
溶媒：1-クロロナフタレン  
流速：0.7ml/分  
カラム温度：220℃  
試料濃度：0.05重量%

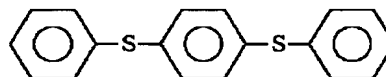
注入量：200μl

検出器：水素炎イオン化検出器（FID）

分子量校正試料：標準ポリスチレン及び

【0055】

【化3】



データ処理：クロマトパック C-RAX（島津製作所）

#### 【0056】（3）溶融粘度（η<sup>\*</sup>）

ポリマーの溶融粘度（η<sup>\*</sup><sub>1000</sub>）は、内径0.50mmφ、長さ5.00mmのノズルを装着したキャピログラフを用い、316℃で、剪断速度1000（1/秒）で測定した溶融粘度である。溶融粘度（η<sup>\*</sup><sub>100</sub>）は、同じキャピログラフを用い、316℃で、剪断速度100（1/秒）で測定した溶融粘度である。

（4）溶融粘度の剪断速度依存性（η<sup>\*</sup><sub>100</sub> / η<sup>\*</sup><sub>1000</sub>）

上記（2）の測定値から、溶融粘度（η<sup>\*</sup><sub>100</sub>）と溶融粘度（η<sup>\*</sup><sub>1000</sub>）との比を算出した。

#### 【0057】（5）平均粒径

JIS K-0069-31に準拠して測定した。

#### （6）曲げ強度

ASTM D-790に準拠して測定した。

#### （7）アイゾット衝撃強度

ASTM D-256（ノッチ付き）に準拠して測定した。

#### （8）バリ長（μm）

射出成形機（東芝機械社製IS-25EP）に、図1に示すキャビティを有する金型を装着し、シリンダー設定温度300℃、金型温度140℃で、長さ6mmの耳の部分にまで樹脂を充填する。最小射出圧で射出し、5秒間保持し、得られた成形物について、厚み30μmのスリット部に発生したバリ長を測定した。

#### 【0058】〔実施例1〕パッフル及び4枚羽根2組

（上段下向流、下段上向流）を取付けたスターラーからなる攪拌装置を備え、チタン材で内張りした容量10リットルのオートクレーブ中に、アルカリ金属硫化物として硫化ナトリウム5水塩1.53kgと、溶媒としてN-メチル-2-ピロリドン（NMP）3kgを仕込み、200℃まで加熱して、水及びNMPの混合物を約1.45kg留出させた。次いで、所定量のNMP、水、1,2,4-トリクロロベンゼン（TCB）、及びp-ジクロロベンゼン（p-DCB）を加えて、オートクレーブ内を窒素ガスで置換した後、前段重合を開始した。前段重合では、220℃で4時間加熱した後、250℃で1.5時間加熱した。各成分の割合、及び前段重合条件を表1に示す。

【0059】前段重合終了後、所定量の水を添加し、次いで、255℃で2時間加熱して液-液相分離重合を行

った。重合条件を表 1 に示す。重合終了後、攪拌速度を 400 rpm に高めて攪拌しながら、反応系を室温付近まで降温し、反応混合物を取出した。取出した反応混合物を静置後、デカンテーションにより粒状物を分離し、アセトン洗及び水洗を 2 回づつ繰返した。洗浄した粒状物を 80℃ で 15 時間減圧乾燥して、顆粒状の PATE を回収した。

【0060】〔実施例 2〕原料処方及び重合条件を表 1 に示すように変えたこと以外は、実施例 1 と同様にして重合を行った。なお、この実施例 2 では、トリクロロベンゼンとして、1, 2, 4-TCB と 1, 3, 5-TCB を併用した。

【0061】〔実施例 3～5〕原料処方及び重合条件を

表 1 に示すように変えたこと以外は、実施例 1 と同様にして重合を行った。なお、これらの実施例では、モノクロロベンゼン (MCB) を添加した。

【0062】〔比較例 1～2〕原料処方及び重合条件を表 1 に示すように変えたこと以外は、実施例 1 と同様にして重合を行った。これらの比較例では、後段重合工程における共存水分量が少なく、液-液相分離重合は起こっていないと考えられる。前記の実施例 1～5 及び比較例 1～2 の原料処方及び重合条件を、表 1 に一括して示す。なお、各種物性の測定結果は、後記の表 2～3 に示す。

【0063】

【表 1】

	溶媒 NMP/Na <sub>2</sub> S (kg/t <sub>h</sub> )	DCB (※1)		TCB (※2)		MCB (※3)	前段重合		後段重合		降温時 攪拌速度 (rpm)
		種類	DCB/Na <sub>2</sub> S (wt%/100t <sub>h</sub> )	種類	TCB/Na <sub>2</sub> S (wt%/100t <sub>h</sub> )		H <sub>2</sub> O/Na <sub>2</sub> S (wt%/100t <sub>h</sub> )	温度/時間 (°C/hrs)	H <sub>2</sub> O/Na <sub>2</sub> S (wt%/100t <sub>h</sub> )	温度/時間 (°C/hrs)	
実施例 1	0.5	P-DCB	102.5	1,2,4-	1.0	0	150	220/4.0 250/1.5	400	255/2.0	400
実施例 2	0.5	P-DCB	100	1,2,4- 1,3,5-	0.5 0.2	0	150	220/4.0 250/1.5	398	255/2.0	400
実施例 3	0.5	P-DCB	102	1,2,4-	1.3	5	150	221/4.0 249/1.5	405	254/1.0	400
実施例 4	0.5	P-DCB DCUPE (※4)	100 2	1,2,4-	1.2	5	150	220/4.0 251/1.5	400	254/1.0	400
実施例 5	0.5	P-DCB O-DCB	101 2	1,2,4- 1,3,5-	0.5 0.2	5	150	220/4.0 251/1.5	398	256/1.0	400
比較例 1	0.5	P-DCB	102.5	1,2,4-	1.0	0	150	220/4.0 250/1.5	100	255/2.0	400
比較例 2	0.5	P-DCB	100	1,2,4- 1,3,5-	0.5 0.2	0	150	220/4.0 250/1.5	200	255/2.0	400

【0064】 (\*1) DCB : p-ジクロロベンゼン

(\*2) TCB : トリクロロベンゼン (数字は、塩素原

子の置換位置を示す。)

(\*3) MCB:モノクロロベンゼン

(\*4) DCDPE: 4, 4'-ジクロロジフェニルエーテル

【0065】[比較例3] 10リットルのオートクレーブ中に、硫化ナトリウム5水塩1.37kg、NMP 4.15リットル、及び塩化リチウム345gを加えた後、窒素雰囲気下に200℃まで昇温し、水とNMPとの混合物1.83リットルを留出させた。次いで、100℃まで冷却し、NMP1.5リットルに溶解させたp-DCB及び1, 2, 4-TCBを、それぞれp-DCB/Na<sub>2</sub>S=1.05(モル比)及びTCB/p-DCB=0.008(モル比)となるように加えた。その後、260℃で3時間反応させた。重合終了後、室温にまで冷却した後、固形物を分離し、4.5リットルの純水とアセトンで順次洗浄し、100℃で真空乾燥して、ポリマーを得た。

【0066】[比較例4] p-DCB及び1, 2, 4-TCBを、それぞれp-DCB/Na<sub>2</sub>S=1.10(モル比)及びTCB/Na<sub>2</sub>S=0.015(モル

比)となるように加えたこと以外は、比較例3と同様にしてポリマーを得た。

【0067】[比較例5] 10リットルのオートクレーブ中に、硫化ナトリウム5水塩7.756モル及びNMP 31.05モルを加え、窒素置換した後、204~215℃まで加熱して、硫化ナトリウム1モル当り1モルの水和水以外の全ての水分を大気圧蒸留により混合物から除去した。残存する混合物に、使用Na<sub>2</sub>S 1モル当りp-DCB 1.00モル、1, 2, 4-TCB 0.008モル、水0.50モル、及びNMP 5.18モルを添加した。次いで、204~205℃で2時間、さらに265~166℃で3時間加熱した。反応生成物を冷却し、熱水で洗浄し、乾燥してポリマーを得た。

【0068】<ポリマー物性>前記実施例1~5及び比較例1~5で得られた各PATEサンプルについて、各種物性を測定した。結果を表2に示す。なお、市販のキューア型PPS(PATE)についても、同様に物性を測定し、比較例6として示した。

【0069】

【表2】

	ポリマーコード	ポリマー物性					備 考
		粘度-白色度(%)	重量平均分子量( $M \times 10^{-4}$ )	$\eta^{*1000}$ (Pa·s)	剪断速度依存性 $\eta^{*100}/\eta^{*1000}$	平均粒径(μm)	
実施例1	P1	45	33.0	190	2.6	0.35	相分離重合
実施例2	P2	43	30.5	180	2.4	0.50	相分離重合
実施例3	P3	40	27.3	160	2.5	1.42	相分離重合
実施例4	P4	37	28.1	190	2.5	1.10	相分離重合
実施例5	P5	41	31.0	180	2.6	0.40	相分離重合
比較例1	CP1	23	3.2	1500	2.2	<0.1	相分離重合なし
比較例2	CP2	21	2.6	1400	2.3	<0.1	相分離重合なし
比較例3	CP3	20	7.5	1600	2.4	1.5	先行技術重合法
比較例4	CP4	22	5.4	1810	2.6	2.0	先行技術重合法
比較例5	CP5	21	5.3	1550	2.2	<0.1	先行技術重合法
比較例6	CP6	1	2.2	120	2.2	-	キューア型市販PPS

【0070】[実施例6~10及び比較例7~12] 実施例1~5及び比較例1~6の各ポリマー試料を用いて、PATE 60重量%とガラス短繊維40重量%を含む組成物を作成した。ガラス短繊維としては、旭ファイバーガラス社製の登録商品名「旭ファイバーガラスGL-HF」(直径10μm、長さ3mm)を用いた。また、滑剤としてネオペンチルポリオールエステルを0.2phr添加した。PATE、ガラス繊維、及び滑剤を含む混合物を、同方向二軸混練押出機(シリンダー径30mmφ、プラスチック工学研究所製)を使用して、樹脂温度320℃でストランド状に押し出し、急冷カットして、ペレットを調製した。

【0071】各ペレットから、射出成形機(東芝機械社製IS-25EP)を用いて、シリンダー設定温度300℃、金型温度140℃で曲げ試験片を作成した。これらの試験片の一部は、それぞれ切削加工によりノッチを入れてアイゾット衝撃試験用の試験片に成形した。曲げ物性は、オートグラフ(10トン)を用い、23℃で測定した。アイゾット衝撃試験も、23℃で測定した。また、このペレットを用いて、バリ特性を評価した。組成物の物性評価の結果を表3に示す。

【0072】

【表3】

	ポリマー コード	組成物	機械物性		バリ長 ( $\mu\text{m}$ )
		ポリマー／ガラス繊維 (重量%)	曲げ強度 ( $\text{Kg}/\text{mm}^2$ )	7ｲﾝﾁ 衝撃強度 ( $\text{Kg}\cdot\text{cm}/\text{cm}$ )	
実施例 6	P1	60／40	30	9.5	55
実施例 7	P2	60／40	28	9.1	72
実施例 8	P3	60／40	29	7.6	80
実施例 9	P4	60／40	26	8.6	74
実施例 10	P5	60／40	29	9.0	60
比較例 7	CP1	60／40	14	4.4	120
比較例 8	CP2	60／40	14	4.0	125
比較例 9	CP3	60／40	12	3.8	110
比較例 10	CP4	60／40	10	3.2	105
比較例 11	CP5	60／40	14	3.9	100
比較例 12	CP6	60／40	18	4.9	180

## 【0073】

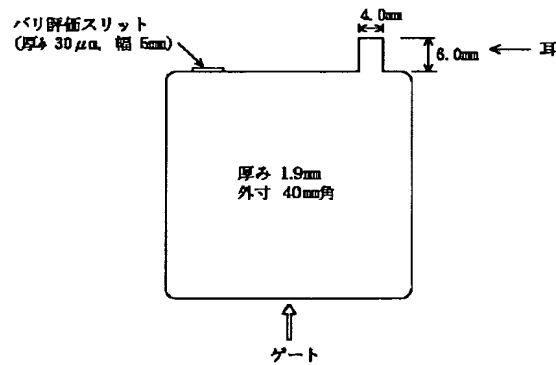
【発明の効果】本発明によれば、高流動性と高剪断速度依存性を有し、バリ特性、熔融安定性、調色製に優れ、しかも機械的物性が改善された分岐・未キュア型 P A T E 及びその製造方法を提供することができる。また、

本発明によれば、この P A T E を用いて、優れた物性を有する樹脂組成物が提供される。

## 【図面の簡単な説明】

【図 1】バリ特性を評価するための金型キャビティの形状を示す正面図である。

【図 1】



## 【手続補正書】

【提出日】平成 7 年 6 月 1 日

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0069

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0069】

【表 2】

	ポリマー コード	ポリマー物性					備 考
		ハザード 白色度 (%)	重量平均 分子量 ( $\times 10^{-4}$ )	$\eta^{*}_{1000}$ (Pa·s)	剪断速度 依存性 $\eta^{*}_{100}/\eta^{*}_{1000}$	平均 粒径 ( $\mu\text{m}$ )	
実施例 1	P1	45	33.0	190	2.6	0.35	相分離重合
実施例 2	P2	43	30.5	180	2.4	0.50	相分離重合
実施例 3	P3	40	27.3	160	2.5	1.42	相分離重合
実施例 4	P4	37	28.1	190	2.5	1.10	相分離重合
実施例 5	P5	41	31.0	180	2.6	0.40	相分離重合
比較例 1	CP1	23	3.2	150	2.2	$\ll 0.1$	相分離重合なし
比較例 2	CP2	21	2.6	140	2.3	$\ll 0.1$	相分離重合なし
比較例 3	CP3	20	7.5	160	2.4	1.5	先行技術重合法
比較例 4	CP4	22	5.4	181	2.6	2.0	先行技術重合法
比較例 5	CP5	21	5.3	155	2.2	$\ll 0.1$	先行技術重合法
比較例 6	CP6	1	2.2	120	2.2	—	トリエチル型市販 PPS